

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-506542

(P2004-506542A)

(43) 公表日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 5/32	B 3 2 B 5/32	4 F 0 7 4
B 3 2 B 27/00	B 3 2 B 27/00	4 F 1 0 0 C
C 0 8 J 9/00	C 0 8 J 9/00	5 G 3 0 1 C E R A
H 0 1 B 1/06	C 0 8 J 9/00	5 H 0 2 1 C E Z
H 0 1 B 13/00	H 0 1 B 1/06	5 H 0 2 4 A
	審査請求 有 予備審査請求 未請求	(全 55 頁) 最終頁に続く

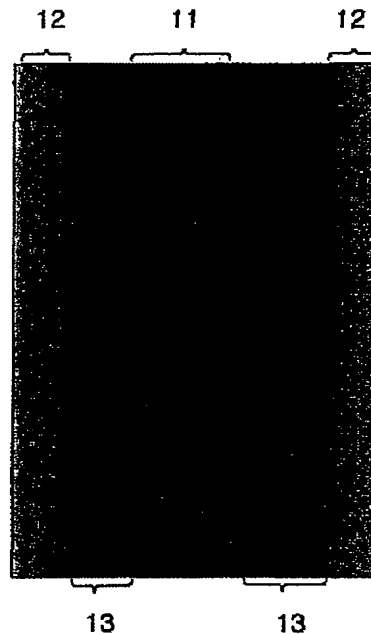
(21) 出願番号	特願2002-520328 (P2002-520328)	(71) 出願人	501325004
(86) (22) 出願日	平成13年8月11日 (2001.8.11)		エルジー・ケミカル・カンパニー・リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成14年4月10日 (2002.4.10)		大韓民国・150-721・ソウル・ヨウ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2001/001374		ンドゥンボーク・ヨイドードン・20・エ
(87) 国際公開番号	W02002/015299		ルジー・トゥイン・タワー
(87) 国際公開日	平成14年2月21日 (2002.2.21)	(74) 代理人	100064908
(31) 優先権主張番号	2000/46735		弁理士 志賀 正武
(32) 優先日	平成12年8月12日 (2000.8.12)	(74) 代理人	100089037
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		弁理士 渡邊 隆
(31) 優先権主張番号	2001/11191	(74) 代理人	100108453
(32) 優先日	平成13年3月5日 (2001.3.5)		弁理士 村山 靖彦
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100110364
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CN, JP, US		弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多成分系複合フィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

多成分系複合フィルムにおいて、a) 高分子支持層フィルム；及びb) フィルムの一面または両面に形成される多孔質ゲル化性高分子層；を含み、a) 成分である支持層フィルムとb) 成分である多孔質ゲル化性高分子層は界面がなく一体化している多成分系複合フィルム及びその製造方法と、それを適用した高分子電解質システムに関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多成分系複合フィルムにおいて、

a) 高分子支持層フィルム；及び

b) 前記フィルムの一面または両面に形成される多孔質ゲル化性高分子層

を含み、前記 a) 成分である支持層フィルムと前記 b) 成分である多孔質ゲル化性高分子層は界面がなく一体化している多成分系複合フィルム。

【請求項 2】

前記 a) の支持層フィルムは材質が高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、高結晶性ポリプロピレン、ポリエチレンープロピレン共重合体、ポリエチレンーブチレン共重合体、ポリエチレンーヘキセン共重合体、ポリエチレンーオクテン共重合体、ポリスチレンーブチレンースチレン共重合体、ポリスチレンーエチレンーブチレンースチレン共重合体、ポリスチレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリシロキサン、ポリオレフィンアイオノマー、ポリメチルペンテン、水素添加オリゴシクロペンタジエン、及びこれらの共重合体または誘導体からなる群より 1 種以上選択される、請求項 1 に記載の多成分系複合フィルム。

【請求項 3】

前記高結晶性ポリプロピレンが密度 0.905 g/cc 以上、熔融温度 164°C 以上、結晶化温度 125°C 以上、結晶化度 50% 以上、アイソタクチシティ（またはペンタド比率） 96% 以上、及びアタクチック比率 5% 未満の条件の中で 1 種以上の条件を満足する、請求項 2 に記載の多成分系複合フィルム。

【請求項 4】

前記 a) の支持層フィルムがブレンドフィルムまたは積層フィルムである、請求項 1 に記載の多成分系複合フィルム。

【請求項 5】

前記 b) のゲル化性高分子層は材質がポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンー三フッ化塩化エチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシド、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、ポリシロキサン、ポリオレフィンアイオノマー及びこれらの共重合体または誘導体からなる群より 1 種以上選択される、請求項 1 に記載の多成分系複合フィルム。

【請求項 6】

前記ゲル化性高分子層が LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、及び LiBF_4 からなる群より 1 種以上選択されるリチウム塩をさらに含む、請求項 1 に記載の多成分系複合フィルム。

【請求項 7】

前記ゲル化性高分子層がシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化マグネシウム、及び酸化バリウムからなる群より 1 種以上選択される多孔質無機粒子をさらに含む、請求項 1 に記載の多成分系複合フィルム。

【請求項 8】

前記 a) の支持層フィルムは気孔の大きさが 0.001 乃至 $10 \mu\text{m}$ であり、厚さが 1 乃至 $50 \mu\text{m}$ であり、b) の多孔質ゲル化性高分子層は気孔の大きさが最大 $10 \mu\text{m}$ であり、厚さが 0.01 乃至 $25 \mu\text{m}$ である、請求項 1 に記載の多成分系複合フィルム。

【請求項 9】

高分子支持層フィルム；及び高分子支持層フィルムの一面または両面に形成される多孔質

10

20

30

40

50

ゲル化性高分子層を含み、前記支持層フィルムと多孔質ゲル化性高分子層は界面なく一体化しており、多成分系複合フィルムの製造方法において、

a) 高分子支持層フィルムを製造する段階；

b) ゲル化性高分子を溶媒に溶解してゲル化性高分子溶液を製造する段階；

c) 前記 b) 段階のゲル化性高分子溶液を前記 a) 段階の支持層フィルムの一面または両面に塗布してゲル化性高分子層を形成させて多層フィルムを製造する段階；及び

d) 前記 c) 段階の多層フィルムを延伸した後、熱固定する段階を含む多成分系複合フィルムの製造方法。

【請求項 10】

前記 c) 段階のゲル化性高分子層の形成は前記 b) 段階のゲル化性高分子溶液を前記 a) 段階の支持層フィルムの一面または両面に塗布した後、乾燥して実施される、請求項 9 に記載の多成分系複合フィルムの製造方法。 10

【請求項 11】

前記 c) 段階のゲル化性高分子層の形成は、前記 b) 段階のゲル化性高分子溶液を離型フィルム上に塗布して乾燥した後、離型フィルムから剥離して、剥離されたフィルムを前記 a) 段階の支持層フィルムの一面または両面に熱接着して実施される、請求項 9 に記載の多成分系複合フィルムの製造方法。

【請求項 12】

前記各々の塗布がディップコーティング、噴射コーティング、スピンコーティング、ダイコーティング、及びロールコーティングからなるコーティング群より選択される方法で実施される、請求項 10 または 11 に記載の多成分系複合フィルムの製造方法。 20

【請求項 13】

前記各々の乾燥は 1 乃至 100% の相対湿度、及び窒素、酸素、二酸化炭素、及び空気からなる群より 1 種以上選択されるガスの雰囲気下で実施される、請求項 10 または 11 に記載の多成分系複合フィルムの製造方法。

【請求項 14】

前記 d) 段階の延伸は低温延伸した後、高温延伸を実施する、請求項 9 に記載の多成分系複合フィルムの製造方法。

【請求項 15】

前記低温延伸はフィルムをロールまたは延伸機で 0 乃至 50℃ の温度条件下で 1 軸延伸する、請求項 14 に記載の多成分系複合フィルムの製造方法。 30

【請求項 16】

前記高温延伸はフィルムをロールまたは延伸機で 50℃ 乃至最大に支持層またはゲル化性高分子層の高分子融点の温度下で 1 軸または 2 軸延伸する、請求項 14 に記載の多成分系複合フィルムの製造方法。

【請求項 17】

前記 d) 段階の熱固定は 50℃ 乃至最大支持層またはゲル化性高分子層の高分子の融点の温度下でフィルムが張力を受けた状態で 10 秒乃至 1 時間の一定の時間固定して実施される、請求項 9 に記載の多成分系複合フィルムの製造方法。

【請求項 18】

前記 a) 段階の支持層フィルムは材質が高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、高結晶性ポリプロピレン、ポリエチレン-プロピレン共重合体、ポリエチレン-ブチレン共重合体、ポリエチレン-ヘキセン共重合体、ポリエチレン-オクテン共重合体、ポリスチレン-ブチレン-スチレン共重合体、ポリスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体、ポリスチレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリシロキサン、ポリオレフィンアイオノマー、ポリメチルペンテン、水素添加オリゴシクロペンタジエン、及びこれらの共重合体または誘導体からなる群より 1 種以上選択される、請求項 9 に記載の多成分系複合フィルムの製造方法。 40 50

【請求項 19】

前記高結晶性ポリプロピレンが密度 0.905 g/cc 以上、溶融温度 164°C 以上、結晶化温度 125°C 以上、結晶化度 50% 以上、アイソタクチシティ（またはペンタド比率） 96% 以上、及びアタクチック比率 5% 未満の条件の中で1種以上の条件を満足する、請求項 18 に記載の多成分系複合フィルムの製造方法。

【請求項 20】

前記 a) 段階の支持層フィルムがブレンドフィルムまたは積層フィルムである、請求項 9 に記載の多成分系複合フィルムの製造方法。

【請求項 21】

前記 a) 段階の支持層フィルムが高分子を T-ダイまたは円形管ダイが設けられた押出機に投入して押出した後、乾燥オープンで常温乃至最大支持層の高分子融点の温度下でアニーリングして製造されるフィルムである、請求項 9 に記載の多成分系複合フィルムの製造方法。

10

【請求項 22】

前記 a) 段階の支持層フィルムが反応性ガス雰囲気下で支持層フィルムの一面または両面にイオンビームが照射され製造されるフィルムである、請求項 9 に記載の多成分系複合フィルムの製造方法。

【請求項 23】

前記イオンビーム照射が 10^{-1} 乃至 10^{-6} torr の真空度を有する真空槽でヘリウム、水素、酸素、窒素、アンモニア、一酸化炭素、二酸化炭素、クロロフルオロカーボン、メタン、及び N_2O からなる群より1種以上選択される反応性ガスを 0.5 乃至 20 ml / 分の注入量で注入することによって形成される反応性ガス雰囲気下で電子、水素、ヘリウム、酸素、窒素、二酸化炭素、空気、フッ素、ネオン、アルゴン、クリプトン、及び N_2O からなる群より1種以上選択される粒子を励起して 10^{-2} 乃至 10^6 keV のエネルギーを有するものにして生成されたイオンビームを 10^5 乃至 $10^{20} \text{ ions/cm}^2$ の照射量で照射する、請求項 22 に記載の多成分系複合フィルムの製造方法。

20

【請求項 24】

前記 b) 段階のゲル化性高分子はポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-三フッ化塩化エチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシド、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、ポリシロキサン、ポリオレフィンアイオノマー及びこれらの共重合体または誘導体からなる群より1種以上選択される、請求項 9 に記載の多成分系複合フィルムの製造方法。

30

【請求項 25】

前記 b) 段階のゲル化性高分子溶液が LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、及び LiBF_4 からなる群より1種以上選択されるリチウム塩を溶媒にさらに加えて製造される、請求項 9 に記載の多成分系複合フィルムの製造方法。

40

【請求項 26】

前記 b) 段階のゲル化性高分子溶液がシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化マグネシウム、及び酸化バリウムからなる群より1種以上選択される多孔質無機粒子を溶媒にさらに加えて製造される、請求項 9 に記載の多成分系複合フィルムの製造方法。

【請求項 27】

前記 b) 段階の溶媒が1-メチル-2-ピロリドン、アセトン、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、n-ヘキサン、シクロヘキサノール、酢酸、酢酸エチル、ジエチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、水

50

、及びこれらの誘導体からなる群より1種以上選択される、請求項9に記載の多成分系複合フィルムの製造方法。

【請求項28】

前記b)段階のゲル化性高分子溶液の濃度が0.01乃至90重量%である、請求項9に記載の多成分系複合フィルムの製造方法。

【請求項29】

前記多成分系複合フィルムは支持層フィルムの気孔の大きさが0.001乃至10 μ mであり、支持層フィルムの厚さが1乃至50 μ mであり、多孔質ゲル化性高分子層の気孔の大きさが最大10 μ mであり、多孔質ゲル化性高分子層の厚さが0.01乃至25 μ mである、請求項9に記載の多成分系複合フィルムの製造方法。

10

【請求項30】

請求項1に記載の多成分系複合フィルムを含む高分子分離膜。

【請求項31】

高分子電解質システムにおいて、

a) i) 多孔質支持層フィルム；及び

i i) 前記a)の支持層フィルムの一面または両面に形成される多孔質ゲル化性高分子層より成り、前記i)成分である支持層フィルムとi i)成分である多孔質ゲル化性高分子層は界面なく一体化している多成分系複合フィルムの分離膜；及び

b) i) 下記の化学式1で示される塩；及び

i i) 有機溶媒

20

を含む液体電解質より成る高分子電解質システム：

〔化学式1〕

$A^{+} B^{-}$

前記式において、

A^{+} は Li^{+} 、 Na^{+} 、及びKからなるアルカリ金属陽イオン群、及びこれらの誘導体から1種以上選択され、

B^{-} は PF_6^{-} 、 BF_4^{-} 、 Cl^{-} 、 AsF_6^{-} 、 $CH_3CO_2^{-}$ 、 $CF_3SO_3^{-}$ 、 $N(CH_3SO_2)_2^{-}$ 、及び $C(CH_3SO_2)_3^{-}$ からなる群より1種以上選択される。

【請求項32】

30

前記多成分系複合フィルムは支持層フィルムの気孔の大きさが0.001乃至10 μ mであり、支持層フィルムの厚さが1乃至50 μ mであり、多孔質ゲル化性高分子層の気孔の大きさが最大10 μ mであり、多孔質ゲル化性高分子層の厚さが0.01乃至25 μ mである、請求項31に記載の高分子電解質システム。

【請求項33】

前記a)の分離膜は通気度が100乃至20、000秒/100ccである、請求項31に記載の高分子電解質システム。

【請求項34】

前記b) i i)の有機溶媒がプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン、及びエチルメチルカーボネートからなる群より1種以上選択される、請求項31に記載の高分子電解質システム。

40

【請求項35】

請求項31に記載の高分子電解質システムを含む電気化学素子。

【請求項36】

請求項31に記載の高分子電解質システムを含むスーパーコンデンサー、ウルトラコンデンサー、2次電池、1次電池、燃料電池、各種センサー、電気分解装置、または電気化学的反応器。

【発明の詳細な説明】

50

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は多成分系複合フィルム及びその製造方法に関し、特に、電気化学素子用高分子電解質として利用できる多成分系複合フィルム及びその製造方法と、それを適用した高分子電解質システムに関する。

【0002】

【従来の技術】

最近、エネルギー保存技術に対する関心が高まっている。例えば、携帯電話、カムコーダ、ノートブックコンピュータ、及び電気自動車等におけるエネルギー保存技術は重要であるので、エネルギー保存手段の一種である電池に対する研究、開発が活発に行われており、その中でも充放電が可能な二次電池は関心の焦点となっている。最近では、電池を開発するにあたってその性能を向上させ、電池製作工程の収率と経済性を高めるために新たな電極と高分子電解質を開発するための研究が絶えず進められている。特に、新たな高分子電解質に対する開発は安全性が向上した新たな高性能電池の創出という観点から大きな関心となっている。

【0003】

電解質は大きく液体電解質と固体電解質の2種類に分類できる。液体電解質とは塩が有機溶媒に溶解、解離されて正極と負極との間でイオン伝導できるものであって、イオンの伝導度が高いという長所を持っている。しかし、液体電解質は、実際電池に高分子分離膜と共に用いられるが、例えば、ポリオレフィン類のような高分子フィルム内部に微細多孔構造を作ってその気孔内部に液体電解質を満たしてイオン伝導性を有するようにする。高分子分離膜が有する気孔率とその構造によって差異はあるが、この場合イオンの伝導度は約 $1 \text{ mS} / \text{cm}$ 程度となる。しかし、気孔内部に存在する液体電解質の高い流動性によって非正常状態である時、高分子分離膜外に液体電解質が容易に滲みでたり洩れたりする問題を招くことがある。しかも、電極との界面形成においてそれらの間が接着されていないため常に単純接触で電池を構成しなければならない短所がある。長所は高分子分離膜自体が高い結晶化度を有しているので、優れた機械的強度を有していて、液体電解質による影響が殆どないために決して過度に膨潤されたり分解されたりしないということである。

【0004】

その反面、固体電解質の場合、常温でのイオンの伝導度が電池の性能実現に十分でないという短所がある。これを解決するために、塩が有機溶媒に溶解された状態の液体電解質が固体高分子電解質に含浸された状態のゲル化性高分子電解質が利用されているが、その例としてベルコア (Bellcore) 社で開発したハイブリッド型 (米国特許第 5, 418, 091 号) がある。しかし、ゲル型高分子電解質の場合、機械的強度が低い短所があるため電池組立上の問題点を有し、電極間の絶縁を維持し工程上要求される機械的強度のためにゲル型高分子電解質の厚さは一般に $50 \mu\text{m}$ を超えるものでなければならないが、このような高分子電解質の厚さはゲル型高分子の過度な膨潤による厚さ増加など非正常的な問題を誘発し、体積の増加によるエネルギー密度の減少などの問題を招く。以上に言及した問題点の他にまた、環境的に問題となる低分子量の可塑剤の使用と抽出工程の負担が量産における大きな障害となっている。

【0005】

高分子電解質が備えなければならない条件としては、作動電圧範囲内で電気化学的安定性と熱的、化学的安定性がある。常温でのイオンの伝導度は電池作動上 $1 \text{ mS} / \text{cm}$ を超えるものでなければならない。また、電池組立時に電極との界面抵抗を減少させるために接着性がなければならない。また、組立工程時に要求される十分な機械的強度も要求される。しかし、一般的な場合、イオンの伝導度を向上させると機械的物性が悪くなり、機械的物性を良くするとイオン電導度が減少する問題点がある。

【0006】

上記のイオンの伝導度と機械的物性が相反する問題を解決するために多孔質高分子層とゲ

10

20

30

40

50

ル化性高分子の多層構造フィルムを利用して電池の分離膜として使用することが提案されたことがある（米国特許第5,639,573号、第5,716,421号、第5,631,103号、第5,849,433号、ヨーロッパ公開特許公報第0933824A2号）。ここで、多孔質高分子は液体電解液を気孔内部に限定的に吸収していて殆ど膨潤していない物質であって、たとえばポリエチレン（polyethylene）、ポリプロピレン（polypropylene）、ポリテトラフルオロエチレン（polytetrafluoroethylene）、ポリエチレンテレフタレート（polyethyleneterephthalate）、ポリブチレンテレフタレート（polybutyleneterephthalate）、ポリエチレンナフタレート（polyethylenenaphthalate）などとそれらのフィルムの組み合わせによって製造される多層あるいはブレンドフィルムである。ゲル化性高分子は液体電解質と接触する場合、自らゲル化して膨潤する高分子を意味し、たとえば、ポリフッ化ビニリデン（polyvinylidenefluoride）、ポリウレタン（polyurethane）、ポリエチレンオキッド（polyethylenoxide）、ポリアクリロニトリル（polyacrylonitrile）、ポリメチルメタクリレート（polymethylmethacrylate）、ポリアクリルアミド（polycrylamide）、ポリビニルアセテート（polyvinylacetate）、ポリビニルピロリジノン（polyvinylpyrrolidinone）、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート（polytetraethyleneglycol diacrylate）及びこのような高分子の共重合体などが使用できる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

このような構造は機械的物性を向上させることはできるが、ゲル化性高分子の抗イオン伝導性によって多孔質高分子層とこれに含浸された液体電解質だけのイオンの伝導度に比べて低いイオン伝導性を有することになる。従って、イオンの伝導度の向上のためにジブチルフタレート（dibutylphthalate）のような低分子量の可塑剤の利用が要求される（米国特許第5,631,103号、米国特許第5,849,433号）。しかし、可塑剤の利用は上述したように多様な問題点を招く。また、このような方法によって製造された多層構造フィルムの場合、多孔質高分子層の外面に存在するゲル化高分子層が気孔のない緻密な構造になっていてイオン電導抵抗が大きく、二つの層間の界面接着力が弱くなる短所がある。

【0008】

本発明は前記従来技術の問題点を考慮して、電気化学的安定性、電極との接着性、電解液含浸性及び安定性などが満足されながら可塑剤を抽出したり除去したりする工程なく製造され、イオンの伝導度と機械的物性を同時に満足させる多成分系複合フィルム、その製造方法、及びこの多成分系複合フィルムを利用する高分子電解質システムを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は前記目的を達成するために、多成分系複合フィルムにおいて、

a) 高分子支持層（support layer）フィルム；及び
b) 前記フィルムの一面または両面に形成される多孔質ゲル化性高分子層（gellable polymer layer）
を含み、前記a)成分である支持層フィルムとb)成分である多孔質ゲル化性高分子層は界面なく一体化している多成分系複合フィルムを提供する。

【0010】

また、本発明は前記多成分系複合フィルムの製造方法において、

a) 高分子支持層フィルムを製造する段階；
b) ゲル化性高分子を溶媒に溶解してゲル化性高分子溶液を製造する段階；
c) 前記b)段階のゲル化性高分子溶液を前記a)段階の支持層フィルムの一面または両

10

20

30

40

50

面に塗布してゲル化性高分子層を形成し多層フィルムを製造する段階；及び
d) 前記c) 段階の多層フィルムを延伸した後、熱固定する段階
を含む支持層フィルムとゲル化性高分子層が界面なく一体化している多成分系複合フィルム
の製造方法を提供する。

【0011】

また、本発明は前記多成分系複合フィルムを分離膜として利用する高分子電解質システム
、及びこれを含む電気化学素子を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

10

【0013】

本発明は従来の一定の大きさの気孔を有する微細気孔膜上にゲル化性高分子液を塗布して
製造する気孔膜とゲル化性高分子物質が界面を有する高分子電解質用多層フィルムとは異
なっており、気孔を全く有しない一般的な高分子フィルム上にゲル化性高分子物質を塗布して
高分子フィルム上にゲル化性高分子層を形成した後、高温延伸して気孔を形成させること
によって高分子フィルムとゲル化性高分子層の間に界面が形成されずに一体化した多成分
系複合フィルムを製造する。

【0014】

このように高分子フィルム（高分子支持層）とゲル化性高分子物質（多孔質ゲル化性高
分子層）の間に界面が形成されずに一体化することは延伸工程の高温で相互拡散（i n t e
r - d i f f u s i o n）によるものであり、支持層とゲル化性高分子層の高分子間に相
互結合が増大して各々を離しがたい程度に一体化する。具体的には、本発明の多成分系複
合フィルムをJ I S Z 0 2 3 7の方法で界面接着力を測定すれば、少なくとも100 g
f以上の界面接着力を有し、好ましくは少なくとも150 g f以上を有する。

20

【0015】

また、前記多成分系複合フィルムを適用した電気化学素子用高分子電解質システムはこの
ような多成分系複合フィルムに塩、及び有機溶媒を含有する液体電解質を含浸することで
実現される。特に、このような高分子電解質システムは電池のような電気化学素子におい
て支持層一面または両面に塗布されるゲル化性高分子物質単独、またはゲル化性高分子と
塩とが配位結合して形成される高分子-塩の錯体を電解質として利用できるようになる。

30

【0016】

以下、前記多成分系複合フィルムの構成について説明する。

【0017】

前記a) の支持層フィルムは高密度ポリエチレン（h i g h d e n s i t y p o l y e
t h y l e n e）、低密度ポリエチレン（l o w d e n s i t y p o l y e t h y l e
n e）、線状低密度ポリエチレン（l i n e a r l o w d e n s i t y p o l y e t
h y l e n e）、ポリプロピレン（p o l y p r o p y l e n e）、高結晶性ポリプロピ
レン（h i g h c r y s t a l l i n e p o l y p r o p y l e n e）、ポリエチレン
- プロピレン共重合体（p o l y e t h y l e n e - p r o p y l e n e c o p o l y
m e r）、ポリエチレン- ブチレン共重合体（p o l y e t h y l e n e - b u t y l e
n e c o p o l y m e r）、ポリエチレン- ヘキセン共重合体（p o l y e t h y l e
n e - h e x e n e c o p o l y m e r）、ポリエチレン- オクテン共重合体（p o l
y e t h y l e n e - o c t e n e c o p o l y m e r）、ポリスチレン- ブチレン-
スチレン共重合体（p o l y s t y r e n e - b u t y l e n e - s t y r e n e c o
p o l y m e r）、ポリスチレン- エチレン- ブチレン- スチレン共重合体（p o l y s
t y r e n e - e t h y l e n e - b u t y l e n e - s t y r e n e c o p o l y m
e r）、ポリスチレン（p o l y s t y r e n e）、ポリフェニレンオキシド（p o l y
p h e n y l e n e o x i d e）、ポリスルホン（p o l y s u l f o n e）、ポリカー
ボネート（p o l y c a r b o n a t e）、ポリエステル（p o l y e s t e r）、ポリ
アミド（p o l y a m i d e）、ポリウレタン（p o l y u r e t h a n e）、ポリア

40

50

クリレート (polyacrylate)、ポリ塩化ビニリデン (polyvinylidene chloride)、ポリフッ化ビニリデン (polyvinylidene fluoride)、ポリシロキサン (polysiloxane)、ポリオレフィンアイオノマー (polyolefin ionomer)、ポリメチルペンテン (polymethylpentene)、水素添加オリゴシクロペンタジエン (hydrogenated oligocyclopentadiene, HOCPP)、及びこれらの共重合体または誘導体からなる群より1種以上選択される高分子がブレンド、または積層 (lamination) 形態で製造されるのが好ましい。

【0018】

特に、前記高結晶性ポリプロピレンは密度 0.905 g/cc 以上、溶融温度 164°C 以上、結晶化温度 125°C 以上、結晶化度 50% 以上、アイソタクチシティ (またはペンタド比率) 96% 以上、及びアタクチック比率 5% 未満の条件の中で1種以上の条件を満足するのが好ましい。

【0019】

前記b)のゲル化性高分子層はその材質が多成分系複合フィルムの使用によって選択されるが、一般的にポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン-三フッ化塩化エチレン共重合体 (polyvinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene copolymer)、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer)、ポリエチレンオキシド (polyethylene oxide)、ポリプロピレンオキシド (polypropylene oxide)、ポリブチレンオキシド (polybutylene oxide)、ポリウレタン (polyurethane)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile)、ポリアクリレート (polyacrylate)、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate)、ポリアクリル酸 (polyacrylic acid)、ポリアミド (polyamide)、ポリアクリルアミド (polyacrylamide)、ポリビニルアセテート (polyvinyl acetate)、ポリビニルピロリドン (polyvinylpyrrolidone)、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート (polytetraethylene glycol diacrylate)、ポリスルホン (polysulfone)、ポリフェニレンオキシド (polyphenylene oxide)、ポリカーボネート (polycarbonate)、ポリエステル (polyester)、ポリ塩化ビニリデン (polyvinylidene chloride)、ポリシロキサン (polysiloxane)、ポリオレフィンアイオノマー (polyolefin ionomer)、及びこれらの共重合体または誘導体からなる群より1種以上選択される。

【0020】

前記ゲル化性高分子層は陰イオンの固定によるイオン転移数 (ion transference number) を向上させるために高分子-リチウム塩の錯体を含むのが好ましい。従って、電子を与えることができる元素とリチウムイオンの配位結合を形成するのに関与する溶解エネルギーがリチウムの格子 (lattice) エネルギーより大きい物質として LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、及び LiBF_4 からなる群より1種以上選択されるリチウム塩をさらに含むことができる。

【0021】

また、前記ゲル化性高分子層はイオン転移数をさらに向上させるためにシリカ (SiO_2)、酸化チタン (TiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、酸化マグネシウム (MgO)、及び酸化バリウム (BaO) からなる群より1種以上選択される多孔質無機粒子をさらに含むことができる。

【0022】

以下、前記多成分系複合フィルムの製造方法について説明する。

10

20

30

40

50

【0023】

本発明の多成分系複合フィルムは上述した様々な材質の支持層フィルムの一面または両面に前記で説明したゲル化性高分子を溶媒に溶解した溶液でゲル化性高分子層を形成させ、これを延伸してフィルムに気孔を形成させることによって高分子フィルムとゲル化性高分子物質の間に界面が形成されず一体化して製造する。この時、支持層フィルムの他にゲル化性高分子層にも気孔が形成される。

【0024】

前記a)段階の支持層フィルムは上述した高分子をT-ダイ (T-die) または管状ダイ (tubular die) が設けられた押出機 (extruder) で押出した後、結晶化度及び弾性復元率を高めるために乾燥オーブンで常温乃至最大高分子の最高融点の温度下でアニーリング (annealing) して製造することが好ましい。

10

【0025】

また、このような支持層フィルムは、ゲル化性高分子層との界面接着力をさらに向上させるために反応性ガス導入下でイオンビームを照射することも可能である。このようなイオンビーム照射は一種の表面改質方法であって、フィルムのアニーリング前あるいは後の全てに適用でき、最終多成分系複合フィルムの物性によってその実施の可否を判断する。

【0026】

前記反応性ガス導入下のイオンビーム照射工程を具体的に説明すると、 10^{-1} 乃至 10^{-6} torr 程度の高真空中に維持された真空槽内に支持層フィルム11を投入した後、イオン銃に電子、水素、ヘリウム、酸素、窒素、二酸化炭素、空気、フッ化物、ネオン、アルゴン、クリプトン、及び N_2O からなる群より1種以上選択されるイオン生成ガスを注入して0.01乃至 10^6 keV 程度のエネルギーを有する粒子を生成させた後、イオンビーム電流を変化させながらエネルギーを有する粒子を支持層フィルムの一側面または両側面に照射する。このようなイオンビームを照射する時、イオン粒子の照射量は 10^5 乃至 10^{20} ions/cm² が好ましい。また、イオンビーム照射と同時にフィルム周囲にヘリウム、水素、酸素、窒素、アンモニア、一酸化炭素、二酸化炭素、クロロフルオロ、メタン、及び N_2O からなる群より1種以上選択される反応性ガスを反応性ガス注入器によって0.5乃至20ml/分の注入量で注入して表面を改質する。

20

【0027】

本発明の多成分系複合フィルムは前記支持層フィルムの一面または両面にゲル化性高分子の溶液を使ってゲル化性高分子層を形成させる。このゲル化性高分子溶液は上述したゲル化性高分子を溶媒に溶解することによって製造される。

30

【0028】

前記溶媒は1-メチル-2-ピロリドン (NMP)、アセトン、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、n-ヘキサン、シクロヘキサノール、酢酸、酢酸エチル、ジエチルエーテル、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、ジオキサン、テトラヒドロフラン (THF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、及び水からなる群より1種以上選択される単独溶媒または混合溶媒である。このようなゲル化性高分子溶液の濃度及び塗布条件は使用物質によって多様に変化できるが、特に濃度は0.01乃至90重量%が好ましい。また、このようなゲル化性高分子溶液は製造する時に上述したリチウム塩、無機多孔質粒子、またはこれらの混合物をゲル化性高分子と共に投入してもよい。

40

【0029】

ゲル化性高分子層の形成は二つの方法で実施できる。一つの方法は、前記ゲル化性高分子溶液を支持層フィルムに塗布した後、適切な条件で乾燥して層状に作る方法である。また、他の一つの方法はゲル化性高分子溶液を離型紙または離型フィルム上に塗布した後、第1の方法と類似した条件で乾燥してフィルム形態に製造しこれを離型フィルムから剥離して支持層フィルム上に位置させた後、ラミネータ等で熱接着する方法である。この時の熱接着は支持層フィルム材質とゲル化性高分子の熱融着温度を考慮して選択すれば容易に接着できる。つまり、常温乃至支持層またはゲル化性高分子層の高分子融点の温度で行う。

50

【0030】

前記工程の具体的な製造過程は下記の通りである。

【0031】

前記ゲル化性高分子溶液を支持層フィルムに塗布した後、適切な条件で乾燥して薄膜形態に作った後、延伸する第1の方法は、

- a) 支持層として用いられる高分子を押出機に投入してフィルム前駆体を製造する段階；
- b) 前記製造されたフィルム前駆体を高分子の融点以下の温度でアニーリングする段階；
- c) 必要な時、前記アニーリングしたフィルム前駆体の一面または両面に反応性ガスの助けによるイオンビームを照射する段階；
- d) 前記イオンビームを照射されたフィルム前駆体の一面または両面にゲル化性高分子溶液を塗布する段階；
- e) 前記フィルム前駆体の一面または両面に塗布された高分子溶液を乾燥する段階；
- f) 前記高分子溶液が乾燥されたフィルム前駆体を常温以下の温度で低温延伸する段階；
- g) 前記低温延伸されたフィルム前駆体を高分子の融点以下の温度で高温延伸する段階；
- 及び
- h) 前記高温延伸されたフィルム前駆体を高分子の融点以下の温度で張力が与えられた状態で熱固定する段階

10

を含む。

【0032】

ゲル化性高分子溶液を離型紙または離型フィルム上に塗布してこれを支持層フィルムに熱

20

接着した後、延伸する他の方法は

- a) 支持層として用いられる高分子を押出機に投入してフィルム前駆体を製造する段階；
- b) 前記製造されたフィルム前駆体を高分子の融点以下の温度でアニーリングする段階；
- c) 必要な時、前記アニーリングしたフィルム前駆体の一面または両面に反応性ガスの助けによるイオンビームを照射する段階；
- d) ゲル化性高分子溶液を離型紙又は離型フィルム上に塗布する段階；
- e) 前記離型フィルム上に塗布された高分子溶液を乾燥する段階；
- f) 前記乾燥されたゲル化性高分子層フィルムを離型フィルムから剥離した後、前記フィルム前駆体の一面または両面に熱接着する段階；
- g) 前記ゲル化性高分子フィルムが熱接着されたフィルム前駆体を常温以下の温度で低温延伸する段階；
- h) 前記低温延伸されたフィルム前駆体を高分子の融点以下の温度で高温延伸する段階；
- 及び
- i) 前記高温延伸されたフィルム前駆体を高分子の融点以下の温度で張力が与えられた状態で熱固定する段階

30

を含む。

【0033】

前記ゲル化性高分子溶液を支持層フィルムに直接塗布したり離型紙または離型フィルムに塗布する方法はディップコーティング (Dip coating)、噴射コーティング (Spray coating)、スピンコーティング (Spin coating)、ダイコーティング (Die coating)、ロールコーティング (Roll coating) などの方式で実施することができ、特にいずれかに制限されるものではない。塗布の厚さは最終多成分系複合フィルムの用途によって異なるが、支持層フィルムの厚さが1乃至50 μm であれば、乾燥後、ゲル化性高分子層の厚さが0.01乃至25 μm になるようにするのが好ましい。

40

【0034】

このような塗布はフィルムのアニーリング前もしくは後、または前及び後で実施でき、多成分系複合フィルムの物性によって塗布過程の前に反応性ガスの助けによるイオンビーム照射過程を行うことができる。

【0035】

50

塗布されたゲル化性高分子溶液の乾燥は、ゲル化性高分子溶液の溶媒飽和蒸気圧以下で窒素、酸素、二酸化炭素、及び空気からなる群より１種以上選択されるガスで囲まれた雰囲気下で実施するのが好ましく、湿度は相対湿度で１乃至１００％の条件下で実施されることが好ましい。

【００３６】

本発明の多成分系複合フィルムは支持層フィルムの一面または両面にゲル化性高分子層が形成された後、支持層フィルムと支持層フィルムの一面または両面に塗布されたゲル化性高分子層に気孔が形成される。

【００３７】

一般的に、高分子フィルムに気孔を形成させる方法は相転移法と乾式法がある。相転移法は高分子溶液を作った後、温度または非溶媒などを適切に使用して高分子と溶媒との相転移を起こして気孔を形成する方法で、相転移条件によって製造されたフィルムの特性が決められる。また、乾式法は高分子結晶部分を一定の方向に配向させた後、冷延伸によって相対的に弱い無定形部分を破裂させ気孔を形成する方法であって、結晶部分の均一な配向及び程度によって製造されたフィルムの特性が決められる。

【００３８】

本発明では適切な気孔形成のために支持層フィルムの一面または両面にゲル化性高分子層が形成された後に延伸する。この時、支持層及びゲル化性高分子層各々の気孔の大きさ及び分布は互いに異なる。これを説明すると、支持層は、フィルム前駆体はその製造工程で結晶構造が一定の方向に配向された後、前記延伸によって気孔が形成されるのである。一方、ゲル化性高分子層には相転移法および乾式法によって気孔が形成されるのであるが、その際は、ゲル化性高分子層にはゲル化性高分子と溶媒間での相転移により微細気孔ないし微細亀裂が生じるのであって、その気孔の径ないし亀裂の大きさは延伸処理によって大きくなるのである。特に、ゲル化性高分子層は相転移条件によって緻密な構造、微細亀裂または微細気孔などの多様な形態を延伸前に形成することができ、また、その形成程度が調節できる。

【００３９】

従って、支持層の気孔とゲル化性高分子層の気孔は、製造工程上の差異によって気孔の大きさ及び分布が異なるものとなる。

【００４０】

前記延伸は低温延伸工程と高温延伸工程を含む。

【００４１】

前記低温延伸は、支持層フィルムの一面または両面にゲル化性高分子層が形成された多層フィルムをロールまたはその他の延伸機を利用して０乃至５０℃の温度条件下で１軸延伸して支持層に微細亀裂を生成させてゲル化性高分子層１２に既に形成された気孔の大きさを拡大する。

【００４２】

前記高温延伸は、前記低温延伸によって形成された微細亀裂をロールまたはその他の延伸機を利用して５０℃乃至最大支持層またはゲル化性高分子層の高分子の融点の温度条件下で１軸または２軸延伸し、所望の大きさを有する微細気孔を形成し、また、このような高温延伸を通じて膜に機械的物性を付与する。

【００４３】

前記のように低温及び高温延伸された多層フィルムは延伸後、熱固定を行う。このような熱固定は５０℃乃至最大支持層またはゲル化性高分子層の高分子の融点の温度条件下で張力を受けた状態そのまま１０秒乃至１時間の一定の時間実施されるが、この過程を通じて最終的に支持層フィルムとゲル化性高分子層を含む多成分系複合フィルムが製造される。

【００４４】

本発明の多成分系複合フィルムは、前記高温延伸及び熱固定段階を通じて、支持層フィルムとゲル化性高分子層の間の高分子鎖の相互拡散（inter-diffusion）が増大して支持層フィルムとゲル化性高分子層の間の界面接着力が増加し、これによって支

10

20

30

40

50

持層とゲル化性高分子層の界面が不明確になって一体化する。特に、既述したが、支持層フィルムを反応性ガス導入下でイオンビーム照射をすると、このような界面の接着力はさらに増加する。

【0045】

前記高温延伸と熱固定段階を経た後の多成分系複合フィルムは、支持層フィルムにおいて気孔の大きさが0.001乃至10 μm で、厚さが1乃至50 μm であり、支持層フィルムの一面または両面に位置する多孔質ゲル化性高分子層は、気孔の大きさが最大10 μm 、厚さが0.01乃至25 μm であり、これを高分子電解質システム、または電気化学素子などに使用することが好適である。

【0046】

図1は、このような本発明の多成分系複合フィルムの構造の一例であって、支持層フィルム11の両面にゲル化性高分子層12が位置した図面である。この時、上記の多成分系複合フィルム製造工程のうち支持層フィルム11表面にゲル化性高分子層12を塗布した後、実施される延伸及び熱固定過程によって支持層フィルム11とゲル化性高分子層12間の界面13が不明確となったことを示す。また、このような界面なく一体化した多成分系複合フィルムは優れたイオン伝導性、及び電気化学的安定性を有する。

【0047】

本発明の多成分系複合フィルムの製造方法は、各々の段階が所望の最終用途によって一部段階を省略したり追加工程を付加したりすることができ、各段階のうち一部はその順序も変更できる。

【0048】

本発明の多成分系複合フィルムは、様々な分離膜たとえば、微細ろ過膜(microfiltration membrane)、限外ろ過膜(ultrafiltration membrane)、気体分離膜(gas separation)、透過蒸発膜(permeation membrane)、逆浸透膜(reverse osmosis membrane)、電気化学素子用分離膜に用いることができる。特に、高分子電解質システムでは電気化学的安定性、電極との接着性、電解液含浸性及び安定性を付与することができる。

【0049】

本発明は

a) i) 多孔質支持層フィルム；及び

ii) 前記i) 支持層フィルムの一面または両面に形成される多孔質ゲル化性高分子層を含み、前記i) の支持層フィルムとii) の多孔質ゲル化性高分子層は界面なく一体化している多成分系複合フィルムの分離膜；及び

b) i) 下記の化学式2で示される塩；及び

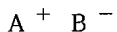
ii) 有機溶媒

を含む液体電解質

を含む高分子電解質システムを提供する。

【0050】

[化学式2]



前記式において、

A^{+} は Li^{+} 、 Na^{+} 、及び K^{+} からなるアルカリ金属陽イオン群、及びこれらの誘導体から1種以上選択され、

B^{-} は PF_6^{-} 、 BF_4^{-} 、 Cl^{-} 、 Br^{-} 、 I^{-} 、 AsF_6^{-} 、 $CH_3CO_2^{-}$ 、 $CF_3SO_3^{-}$ 、 $N(CH_3SO_2)_2^{-}$ 、及び $C(CH_3SO_2)_3^{-}$ からなる群より1種以上選択される。

【0051】

前記a) の多成分系複合フィルムは、高分子膜で、隔離膜、固体電解質などの役割を果たし、通気度は100乃至20,000秒/100ccである。

10

20

30

40

50

【0052】

前記b)の液体電解質は前記a)の多成分系複合フィルムと接触する時、支持層フィルム内部の気孔を満たしながらゲル化性高分子層を膨潤させ、ゲル化させる。液体電解質のイオン電導性向上のためにゲル化性高分子層の厚さを支持層フィルムの厚さより薄くする。これは高分子電解質の厚さに左右されるインピーダンス値を小さくするためである。

【0053】

前記b)の液体電解質はi)前記化学式2で示される塩がi)有機溶媒に溶解、解離している。

【0054】

前記b)i)の有機溶媒は、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、及びエチルメチルカーボネート(EMC)からなる群より1種以上選択されるのが好ましい。

【0055】

このような本発明の高分子電解質システムは、スーパーコンデンサー(super capacitor)、ウルトラコンデンサー(ultra capacitor)、2次電池、1次電池、燃料電池、各種センサー、電気分解装置、電気化学的反応器などの様々な電気化学素子に適用できる。

【0056】

以下の実施例、及び比較例を通じて本発明をさらに詳細に説明する。但し、実施例は本発明を例示するためのものであって、これらだけに限定されるわけではない。

【0057】

[実施例]

実施例1

支持層フィルムとして高結晶性ポリプロピレンを、ゲル化性高分子層としてフッ化ポリビニリデン-三フッ化塩化エチレン共重合体32008(ソルベイポリマー(Solvay Polymer)社製造)を使用して次のような過程で高分子電解質用多成分系複合フィルムを製造した。

【0058】

(フィルム前駆体の製造)

支持層として用いられるフィルム前駆体成分として熔融指数(melt index)2.0g/10分、密度0.91g/cc、DSCで測定された熔融温度166.5℃、結晶化温度116.5℃、結晶化度57%、 C^{13} NMRで測定されたアイソタクチシティ98%、キシレンで溶かした後、測定されたアタクチック比率約2%である高結晶性ポリプロピレンを用い、高結晶性ポリプロピレンをT-ダイが設けてある一軸押出機(single screw extruder)及び巻取り装置(take-up device)を利用して支持層フィルムを製造した。この時の押出温度は220℃、巻取り装置の冷却ロール温度は80℃、巻取り速度は20m/分であり、巻取り比は60であった。前記で製造されたフィルム前駆体を乾燥オーブンで150℃の温度で1時間アニーリングした。

【0059】

(塗布)

アニーリング後、前記32008を、アセトン溶媒として溶解した溶液をアニーリングが終わったフィルム前駆体上にディップコーティング方式で両面に塗布した。この時、塗布は大気中で60%程度の相対湿度を維持する条件で行い、同一な湿度条件でアセトンを蒸発させた。

【0060】

(延伸)

10

20

30

40

50

塗布が終わった後、フィルムを常温で当初の長さに対して50%の延伸倍率で1軸低温延伸し、再びフィルムを140℃の温度で100%の延伸倍率で高温1軸延伸した。

【0061】

(熱固定)

高温延伸後、140℃の温度で張力を受けた状態で10分間熱固定をした後、冷却して多成分系複合フィルムを製造し、製造された多成分系複合フィルムの物性を測定してその結果を下記の表1に示した。

この時、通気度はJISP 8117方法、界面接着力はJIS Z 0237方法によって測定し、気孔の大きさは、走査型電子顕微鏡(scanning electron microscopy)により、そして電解液の含浸速度は、体積比が4:6であるエチレンカーボネート:ジメチルカーボネート混合の電解液が面積2cm²のフィルム試料に完全

10

【0062】

実施例2

(フィルム前駆体の製造)

前記実施例1と同一なフィルム前駆体を製造した。

【0063】

(塗布)

ゲル化性高分子層としてフッ化ポリビニリデン-三フッ化塩化エチレン共重合体32008(ソルベイポリマー(Solvay Polymer)社製造)をアセトン溶媒に溶かした溶液を離型紙上にディップコーティング方式で両面に塗布させた。この時、塗布は大気中で60%程度の相対湿度を維持する条件で行い、同一な湿度条件でアセトンを蒸発させた。

20

【0064】

(熱融着)

前記で乾燥されたゲル化性高分子層2枚を離型紙から剥離し、この高分子層を前記フィルム前駆体の両面に位置させた後、140℃温度の加熱ラミネータを通過させてフィルム前駆体とゲル化性高分子層を熱融着した。

【0065】

(延伸)

前記ゲル化性高分子層がフィルム前駆体の両面に熱融着されたフィルムを常温で当初の長さに対して50%の延伸倍率で1軸延伸し、再びフィルムを140℃の温度で100%の延伸倍率で高温1軸延伸した。

30

【0066】

(熱固定)

高温延伸の後、140℃の温度で張力を受けた状態で10分間熱固定した後、冷却して多成分系複合フィルムを製造し、製造された多成分系複合フィルムの物性を測定した結果、実施例1の多成分系複合フィルムと同一な物性を示した。

【0067】

実施例3

(イオンビーム照射工程を経た高結晶性ポリプロピレン/フッ化ポリビニリデン-三フッ化塩化エチレン共重合体で構成された高分子電解質用多成分系複合フィルムの製造)

ゲル化性高分子層溶液を塗布する前にフィルム前駆体にイオンビームを照射したことを除いては前記実施例1と同様な方法で高分子電解質用多成分系複合フィルムを製造した。前記実施例1と同様な方法で製造されたフィルム前駆体を10⁻⁵乃至10⁻⁶ torrに維持させた真空槽に投入した後、アルゴン陽イオン(Ar⁺)を、イオン銃を利用してフィルム前駆体の両面に照射しながら同時にフィルム周囲に反応性ガス(酸素)の注入量を4ml/分にして、反応性ガス注入器によって注入し表面処理を行った。この時、イオンビームのエネルギーは0.5keV、イオン照射量は10¹⁶ ions/cm²であった。

40

50

イオンビーム照射工程が終わった後、前記実施例 1 と同様な方法で高分子電解質用多成分系複合フィルムを測定し、その結果製造した。製造された高分子電解質用多成分系複合フィルムの多様な物性を測定し、その結果を下記の表 1 に示した。

下記の表 1 を見てみると、実施例 1 と同様に実施例 2 の場合にも支持層及びゲル化性高分子層の双方に気孔が形成されており、高い透過度を示すことが観察でき、特に支持層とゲル化性高分子層の間の界面接着力が大きく改善されていて、電解液含浸速度も大きく改善されたことが分かる。

【0068】

実施例 4

(高密度ポリエチレン／フッ化ポリビニリデンー三フッ化塩化エチレン共重合体で構成された高分子電解質用多成分系複合フィルムの製造)

支持層として高結晶性ポリプロピレンの代りに高密度ポリエチレンを使用したことを除いては前記実施例 1 と同様な方法で多成分系複合フィルムを製造した。用いられた高密度ポリエチレンは溶融指数 0.3 g/10 分、密度 0.964 g/cc であった。フィルム前駆体は前記実施例 1 と同様な方法で製造した。この時、押出温度は 200℃、巻取り装置の冷却ロール温度は 80℃、巻取り速度は 30 m/分、巻取り比は 80 であった。製造されたフィルム前駆体を乾燥オーブンで 125℃で 1 時間アニーリングした。アニーリングの後、実施例 1 と同様な方法でゲル化性高分子溶液をフィルム前駆体両面に塗布した。塗布が終わった後、常温で当初の長さに対して 50% の延伸倍率で 1 軸延伸し、その後、引き続き 120℃で 50% の延伸倍率で高温 1 軸延伸した。高温延伸後、120℃で張力を受けた状態で 10 分間熱固定した後、冷却して多成分系複合フィルムを製造した。製造された高分子電解質用多成分系複合フィルムの多様な物性を下記の表 1 に示した。

【0069】

下記の表 1 を見てみると、実施例 1 と同じく支持層及びゲル化性高分子層に共に気孔が形成されていて、高い透過度を示すことが分かり、支持層とゲル化性高分子層の間の界面接着力及び電解液含浸速度も改善されたことが分かる。

【0070】

比較例 1

各々の実施例で製造された高分子電解質と物性を比較するために、多孔質支持層フィルム上にゲル化性高分子層溶液を塗布する従来の方式によって高分子電解質を製造した。

支持層フィルムである微細気孔膜にはポリプロピレン単独で製造された製品である米国セラニズ (Celanese) 社のセルガード 2400 (Celanese 2400) を用い、ゲル化性高分子層は前記実施例 1 と同一に前記 32008 を使用した。ゲル化性高分子層溶液を製造した後、気孔を有している前記セルガード 2400 上にゲル化性高分子層溶液を塗布して乾燥した後、多層フィルムを製造して実施例 1 と同様な方法で物性を測定しその物性値を下記の表 1 に示した。

【0071】

【表 1】

10

20

30

区分		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
厚さ(μm)	支持層	17	17	19	19	25
	ゲル化性高分子層	1	1	1	1	1
気孔の大きさ ($\mu\text{m} \times \mu\text{m}$)	支持層	0.3×0.1	0.3×0.1	0.3×0.1	0.4×0.1	0.3×0.1
	ゲル化性高分子層	0.8×0.3	0.8×0.3	0.8×0.3	0.6×0.3	観測不可
通気度(秒/100cc)		520	520	525	600	測定不可
界面接着力(gf)		160	160	230	220	75
電解液含浸速度(秒)		9	9	7	8	42

【0072】

前記表1に示したように、比較例1の多層フィルムの場合、ゲル化性高分子層薄膜には微細気孔が観察されないのに反し、本発明の方法で製造された実施例1の多成分系複合フィルムは支持層フィルムの他にゲル化性高分子層にも微細気孔が形成されていることが見ら

10

20

30

40

50

れ、これによって通気度が顕著に改善されたことが分かった。また、実施例 1 の場合、比較例 1 のフィルムより支持層フィルムとゲル化性高分子層の間の界面接着力、及び電解液含浸速度が向上したことが分かった。

【0073】

実施例 5

実施例 1 で製造された多成分系複合フィルムを 1 M LiPF_6 塩が含まれている有機電解液 (EC/EMC の体積比は 1:2) に浸漬させた後、SUS 電極を作業電極として Li 金属を相手方電極とする Li/多成分系複合分離膜/SUS のセルを構成した後、線状領域電解電量 (Linear Sweep Voltametry) を常温の 3 乃至 6 V 領域で 1 mV/sec の速度で測定した。

【0074】

図 2 は測定結果を示したグラフで、5 V 以下の電位では製造された複合フィルムが電気化学的に安定であるので高分子電解質として使用可能であることが確認できた。

【0075】

従来の高分子電解質用多層フィルムの場合、通気度が殆ど測定できない程度の低い透過特性を示すのに反し、本発明によって製造された高分子電解質用多成分系複合フィルムは通気度が 500 乃至 600 sec/100 cc を示すことによって、微細気孔を有する支持層以外にゲル化性高分子層にも気孔が形成されていることが分かる。

【0076】

【発明の効果】

本発明によって製造された多成分系複合フィルムのゲル化性高分子層は従来のフィルムと同様に緻密な構造形態を有しており、加工条件によって気孔を形成することができ、また、その気孔の大きさが調節できて従来の多層フィルムに比べて顕著に改善された透過特性を示す。また、改善された透過特性以外に外郭層に存在するゲル化性高分子層の特性発現もやはり可能になる。つまり、本発明によって製造された高分子電解質用多成分系複合フィルムはその支持層が従来の乾式法工程を利用して製造された微細気孔分離膜と同一な物性を有し、ゲル化性高分子層はその工程条件によって多様に変化した形態を有する。

【0077】

また、従来の高分子電解質用多層フィルムの場合、75 g_f の界面接着力を示すのに対し、本発明によって製造された高分子電解質用多成分系複合分離フィルムの場合、150 乃至 250 g_f の界面接着力を示す。つまり、本発明の製造段階の一つである延伸工程中で高温を使用する高温延伸及び熱固定段階が存在するが、このような高温での工程を通じて支持層とゲル化性高分子層の間の高分子鎖の相互結合が増大して支持層とゲル化性高分子層の間の界面接着力が増加すると考えられる。このような界面接着力向上及び既に言及した形態変化によって電解液含浸速度も大きく改善できる。

【0078】

電解質の含浸量が増加すれば電解質の漏出を減少させることができるので、電池が安定化する。また、含浸量が増加するために電解質の漏出量が減少するから、サイクル寿命特性は充放電をくり返しても低下しない。

【0079】

本発明の多成分系複合フィルムは、電気化学的安定性、電極との接着性、電解液含浸性及び安定性などが満足されながらも可塑剤を抽出したり除去したりする工程が不要であり、イオンの伝導度と機械的物性を同時に満足する多成分系複合フィルムであって、高分子電解質システムや電気化学素子、及び分離膜に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】ゲル化性高分子層 12 が支持層フィルム 11 の両面に位置する多成分系複合フィルムの構造を示す図面であって、ゲル化性高分子層 12 を支持層フィルム 11 上に塗布した後、延伸及び熱固定の過程を経て二つの層間の界面 13 が不明確となったことを示す断面図である。

10

20

30

40

50

【図 2】実施例 2 の L i / 多成分系複合フィルム（ゲル化性高分子層はフッ化ポリビニリデンー三フッ化塩化エチレン、支持層フィルムは p o l y p r o p y l e n e ） / S U S 構造のセルで L i n e a r S w e e p V o l t a m e t r y を実施した結果を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 1 支持層フィルム
- 1 2 ゲル化性高分子層
- 1 3 界面